

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**(19)【発行国】**

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】特 開
2003-12579(P2003-12579A)**(11)[KOKAI NUMBER]**Unexamined Japanese Patent
2003-12579(P2003-12579A)**(43)【公開日】**平成15年1月15日 (2003. 1. 15)
5)**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

January 15, Heisei 15 (2003. 1.15)

(54)【発明の名称】リチウムアルコキシド類の製造法
並びにこれを用いたアルコール類
及びエステル類の製造方法**(54)[TITLE OF THE INVENTION]**The production of lithium alkoxides, and the
manufacturing method of the alcohol and ester
using this**(51)【国際特許分類第7版】**

C07C 29/38

35/23

35/27

35/29

35/37

35/46

67/14

69/54

(51)[IPC INT. CL. 7]

C07C 29/38

35/23

35/27

35/29

35/37

35/46

67/14

69/54

【FI】**【FI】**

C07C 29/38

35/23

35/27

35/29

35/37

35/46

67/14

69/54

B

C07C 29/38

35/23

35/27

35/29

35/37

35/46

67/14

69/54

B

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 7

(21)【出願番号】

特

願

2001-195705(P2001-195705)

(21)【APPLICATION NUMBER】

Japanese

Patent

Application

2001-195705(P2001-195705)

(22)【出願日】

平成13年6月28日(2001. 6. 28)

(22)【DATE OF FILING】

June 28, Heisei 13 (2001. 6.28)

(71)【出願人】

(71)【PATENTEE/ASSIGNEE】

【識別番号】

599063583

【ID CODE】

599063583

【氏名又は名称】

株式会社ケミカルソフト開発研究所

【NAME OR APPELLATION】

Chemical Soft Development-Research Center
Incorporated Company

【住所又は居所】

京都府京都市下京区大宮通松原
下る西門前町426番地－808

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

【氏名】

菊川 正

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION]

Kikukawa Tadashi

【住所又は居所】

京都府京都市下京区大宮通松原
下る西門前町426－808 株式
会社ケミカルソフト開発研究所内

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

【氏名】

村井 義洋

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION]

Murai Yoshihiro

【住所又は居所】

大阪府東大阪市西上小阪3－29

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

【氏名】

貝増 武俊

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION]

Kaimasu Taketoshi

【住所又は居所】

京都府京都市下京区大宮通松原
下る西門前町426－808 株式
会社ケミカルソフト開発研究所内

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74)【代理人】

【識別番号】

100081536

(74)[AGENT]

[ID CODE]

100081536

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

田村 巖

Tamura Iwao

【テーマコード(参考)】

[THEME CODE (REFERENCE)]

4H006

4H006

【Fターム(参考)】

[F TERM (REFERENCE)]

4H006 AA02 AC41 AC48 BD21
KA14

4H006 AA02 AC41 AC48 BD21 KA14

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

[SUBJECT OF THE INVENTION]

危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成する優れた方法を提供する。

Without using a high-risk alkyl lithium and a low-boiling point organic solvent, it causes reaction with a carbonyl compound, adding metal lithium for a carbonyl compound and the blend of a halogenated hydrocarbon in a low flash-point solvent, and generating an alkyl lithium, and provides safety and the outstanding method of compounding efficiently for a lithium alkoxide.

【解決手段】

[PROBLEM TO BE SOLVED]

溶媒中に、カルボニル化合物(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を加え、反応させてリチウムアルコキシド(3)を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド(3)の製造法、及びこれを用いたエステルの製造

Into a solvent, add a carbonyl compound (1) and metal lithium, and it lets a halogenated hydrocarbon (2) add and react to this, and obtains a lithium alkoxide (3).

The production of the lithium alkoxide (3) characterized by the above-mentioned, and the manufacturing method of ester using this.

方法。



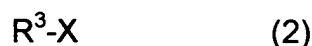
(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。)



(式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)



(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or an alicyclic hydrocarbon group may be formed with a carbon atom with both.

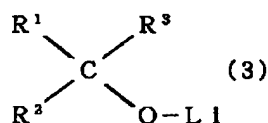


(In the Formula, R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

X shows a halogen atom.

【化1】

[FORMULA 1]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記に同じ。)

(In the Formula, R^1 , R^2 , and R^3 are the same as the above)

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

溶媒中に、カルボニル化合物(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を加え、反応させてリチウムアルコキシド(3)を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド(3)の製造法。



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水

[CLAIM 1]

A production of the lithium alkoxide (3), in which into a solvent, add a carbonyl compound (1) and metal lithium, and it lets a halogenated hydrocarbon (2) add and react to this, and obtains a lithium alkoxide (3).



(R^1 and R^2 each, showing hydrogen, an alkyl group, and an aryl group in the Formula.)

素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。)



Or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.



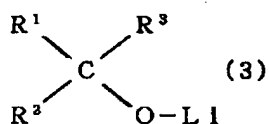
(式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)

(In the Formula, R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

X shows a halogen atom.

【化1】

[FORMULA 1]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記に同じ。)

(In the Formula, R^1 , R^2 , and R^3 are the same as the above)

【請求項2】

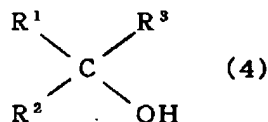
リチウムアルコキシド(3)と水を反応させてアルコール(4)を得ることを特徴とするアルコール(4)の製造方法。

[CLAIM 2]

A manufacturing method of alcohol (4), which lets a lithium alkoxide (3) and water react, and obtains alcohol (4).

【化2】

[FORMULA 2]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。)

【請求項3】

リチウムアルコキシド(3)と酸ハロゲン化物(5)を反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の製造方法。



(式中、 R^4 は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、Yはハロゲン原子を示す。)

(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.

R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

【CLAIM 3】

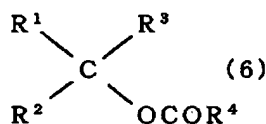
A manufacturing method of ester (6), which lets a lithium alkoxide (3) and an acid halide (5) react, and obtains ester (6).



(R^4 , showing hydrogen, an alkyl group, an alkenyl group, and an aryl group in the Formula.)

Y shows a halogen atom.

【化3】



【FORMULA 3】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。 R^4 は上記に同じ。)

(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.

R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

R^4 is the same as the above.

【請求項4】

溶媒中に、カルボニル化合物

【CLAIM 4】

A manufacturing method of ester (6), in which

(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を加え、金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物(5)を加えて反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の製造方法。

into a solvent, carbonyl compound (1) and metal lithium are added, halogenated-hydrocarbon (2) is added to this, when metal lithium is dissolved, add acid-halide (5), it is made to react and ester (6) is obtained.

【請求項5】

脂環式炭化水素基が

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

[CLAIM 5]

As for an alicyclic hydrocarbon group:

- (1) An adamantane and its derivative
- (2) A norbornane and its derivative
- (3) A perhydro anthracene and its derivative

- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

- (4) Perhydro naphthalene and its derivative

- (5) トリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン及びその誘導体

- (5) Tricyclo [5.2.1.0^{2,5}] decane and its derivative

- (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

- (6) A bicyclo hexane and its derivative

- (7) スピロ[4,4]ノナン及びその誘導体

- (7) Spiro [4,4] nonane and its derivative

- (8) スピロ[4,5]デカン及びその誘導体

- (8) Spiro [4,5] decane and its derivative

から選ばれる1種である請求項1～4に記載の製造方法。

It is one sort chosen from these.

The manufacturing method of Claim 1-4.

【請求項6】

カルボニル化合物(1)が2-アダマンタノンである請求項1又は4に記載の製造方法。

[CLAIM 6]

The manufacturing method of Claim 1 or 4 whose carbonyl compound (1) is 2-adamantanone.

【請求項7】

酸ハロゲン化物(5)が(メタ)ア

[CLAIM 7]

An acid halide (5) is the (meth)acrylic acid

クリル酸クロライドであり、エステル
が下記エステル(7)である請求項
3又は4に記載の製造方法。

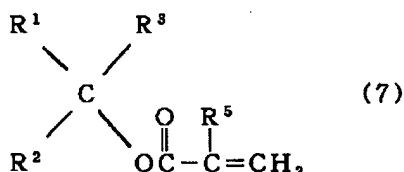
chloride.

Ester is following ester (7).

The manufacturing method of Claim 3 or 4.

【化4】

[FORMULA 4]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。 R^5 は水素又はメチル基を示す。)

(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.

R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

R^5 shows hydrogen or a methyl group.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

本発明はリチウムアルコキシド類の簡易な製造法並びにこれを用いたアルコール類及びエステル類の簡易な製造方法に関する。

This invention relates to the simple production of lithium alkoxides, and the simple manufacturing method of the alcohol and ester using this.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

集積度の高い次世代LSI(大型集積回路)作成に必要な新しいタイプのレジスト素材として嵩高い脂肪族または脂環族置換基を持つ3級アルコールのアクリル酸またはメタアクリル酸エステルが注目され、多数の試作レジストが合成されている。中でも2-アルキル-2-アダマンチルメタアクリレートはその優れた性能から次世代レジストの最右翼とみなされている。しかしこれら試作レジスト素材は研究室レベルの精密有機合成手法で作られ、そのままでは工業的大量生産への適用が不可能で緊急の課題として新しい工業的生産手法の開発が待たれていた。一方各種3級アルコール類及びエステル類は医薬・農薬・高分子などに関連する合成化学工業の分野でも素材としての潜在的需要が大きく、その安全かつ経済的な製法が待たれていた。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

3級アルコール及びそのエステル合成の原料となるリチウム3級アルコキシドは相当するカルボニル化合物にアルキルリチウムを付加させることにより得られる。この反

[PRIOR ART]

The acrylic acid or methacrylate of tertiary alcohol with a bulky aliphatic or an alicyclic substituent as a resist raw material new type required for the next-generation LSI (large scale integration) preparation with a high integration degree attracts attention, many trial production resists are compounded.

Among them, it is considered from the outstanding capability that a 2-alkyl-2-adamantyl methacrylate is the ultraright wing (sic) of a next-generation resist.

However, a these trial production resist raw material is made by the precision organic-synthesis approach of a laboratory level, if it remains as it is, in the application to industrial mass production, it waited for development of the industrial-production method new as an impossible and pressing task.

On the other hand, as for various tertiary alcohol and ester, the field of the synthetic-chemistry industry relevant to a medicinal, an agrochemical, a polymer, etc. of the potential demand as a raw material was also large, and it waited for the safe and economical production.

[0003]**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

The lithium tertiary alkoxide used as tertiary alcohol and the raw material of the ester synthesis is obtained by making an alkyl lithium add to the corresponding carbonyl compound.

応は一般に予めハロゲン化炭化水素と金属リチウムをエーテル等の溶媒中で反応させて生成するアルキルリチウムの溶液にカルボニル化合物を加える方法が行われてきた。しかしながらアルキルリチウムは自然発火性の高い物質であり、かつ溶媒のジエチルエーテルは低引火点物質で、かかる溶液を大量に使用する工業的規模での反応は多大の危険を伴い実質的には実施困難もしくは不可能である。この難点を克服するため高引火点溶媒(例えばTHF、ジグライム、ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等)中でのアルキルリチウム溶液の合成も試みられてきたが、反応の進行が緩慢でかつこれら溶媒中でのアルキルリチウムは安定性が低く実用上多くの問題点を含むとともに自然発火性というアルキルリチウム本来の危険性を回避できるものではなかった。

[0004]

本発明の課題は、危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成

As for this reaction, the method of adding a carbonyl compound to the solution of the alkyl lithium which a halogenated hydrocarbon and metal lithium are made to react in solvent, such as ether, and generally produces them beforehand has been performed.

However, an alkyl lithium is the high substance of a pyrophoric.

And the diethyl ether of a solvent is a low flash point substance, as for reaction in the industrial scale which uses this solution in large quantities, there is essentially great danger, implementation difficulty or it cannot do.

In order to conquer this difficulty, composition of the alkyl-lithium solution in quantity flash-point solvents (for example, THF, a diglyme, a dioxane, dibutyl ether, a diisopropyl ether, etc.) has also been tried.

However, advance of reaction is slow.

And the alkyl lithium in these solvent was not what can avoid the danger of alkyl-lithium original of a pyrophoric while stability contained many troubles being practically low.

[0004]

The task of this invention, without it uses a high-risk alkyl lithium and a low boiling organic solvent, while adding metal lithium for a carbonyl compound and the blend of a halogenated hydrocarbon in the low flash point solvent and generating an alkyl lithium it causes reaction with a carbonyl compound, it is providing safety and the outstanding method of compounding efficiently for a lithium alkoxide.

する優れた方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は溶媒中に、カルボニル化合物(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を加え、反応させてリチウムアルコキシド(3)を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド(3)の製造法に係る。



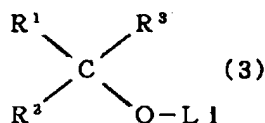
(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。)



(式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)

【0006】

【化5】



【0005】

【MEANS TO SOLVE THE PROBLEM】

This invention, in a solvent, it adds a carbonyl compound (1) and metal lithium, and it lets a halogenated hydrocarbon (2) add and react to this, and obtains a lithium alkoxide (3).

It concerns on the production of the lithium alkoxide (3) characterized by the above-mentioned.



(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.



(In the Formula, R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

X shows a halogen atom.

【0006】

【FORMULA 5】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記に同じ。)

(In the Formula, R^1 , R^2 , and R^3 are the same as the above)

【0007】

また本発明はリチウムアルコキシド(3)と水を反応させてアルコール(4)を得ることを特徴とするアルコール(4)の製造方法に係る。

[0007]

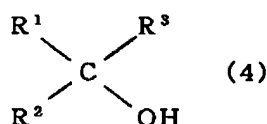
Moreover, this invention lets a lithium alkoxide (3) and water react, and obtains alcohol (4). It concerns on the manufacturing method of alcohol (4) characterized by the above-mentioned.

【0008】

[0008]

【化6】

[FORMULA 6]



【0009】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。)

[0009]

(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both. R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

【0010】

また本発明はリチウムアルコキシド(3)と酸ハロゲン化物(5)を反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の製造方

[0010]

Moreover, this invention lets a lithium alkoxide (3) and an acid halide (5) react, and obtains ester (6). It concerns on the manufacturing method of

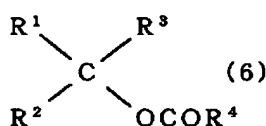
法に係る。

R^4COY (5)

(式中、 R^4 は水素、アルキル基、アルケニル基、アリアル基を示し、Yはハロゲン原子を示す。)

【0011】

【化7】



【0012】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリアル基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリアル基またはシクロアルキル基を示す。 R^4 は上記に同じ。)

【0013】

また本発明は溶媒中に、カルボニル化合物(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を加え、金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物(5)を加えて反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の

ester (6) characterized by the above-mentioned.

R^4COY (5)

(In the Formula, R^4 shows hydrogen, an alkyl group, an alkenyl group, and an aryl group, Y shows a halogen atom.

【0011】

【FORMULA 7】

【0012】

(In the Formula, R^1 and R^2 each show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, or it may form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom with both.

R^3 shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl group.

R^4 is the same as the above.

【0013】

Moreover, in this invention

In a solvent, it adds a carbonyl compound (1) and metal lithium, it adds a halogenated hydrocarbon (2) to this, when metal lithium dissolves, add an acid halide (5), and it lets it react, and obtains ester (6).

It concerns on the manufacturing method of

製造方法に係る。

ester (6) characterized by the above-mentioned.

【0014】

本発明者は金属リチウムのハロゲン化炭化水素との反応とカルボニル化合物の還元反応との反応性の相違に着目、鋭意研究を開、適切な反応条件でカルボニル化合物の還元縮合を伴わず、ハロゲン化炭化水素からアルキルリチウムが優先的に発生し、本発明の反応が選択的に進行することを確認した。更に驚くべきことに共存するカルボニル化合物がハロゲン化炭化水素とリチウムの反応を促進し、従来困難とされてきた高引火点の安全な溶媒中でも反応が容易に進行することを発見するに至った。

【0015】

本発明は従来技術の問題点をすべて解決し、発火性、高引火性の試薬・溶媒を使用することなく、リチウムアルコキシドを安全かつ効率的に大量合成する方法を提供するものである。更に本発明で生成するリチウムアルコキシドは、移送することなく同一反応容器内で酸ハロゲン化物と反応させるエステル化法の適用で各種アルコールのエステル、中でもこのエステル化法が得意とする嵩高い置換

【0014】

This inventor expands view and earnest research to the reactive difference with reaction with the halogenated hydrocarbon of metal lithium, and the reduction reaction of a carbonyl compound.

It is not accompanied by reduction condensation of a carbonyl compound on relevant reaction conditions, an alkyl lithium occurs preferentially from a halogenated hydrocarbon.

It checked that the reaction of this invention advanced alternatively.

Furthermore, the carbonyl compound which exists together surprisingly promotes the reaction of a halogenated hydrocarbon and lithium, it came to discover that reaction advances easily also in the safe solvent of a high flash point made difficult formerly.

【0015】

This invention solves all the problems of a prior art, it provides the method of carrying out extensive composition of the lithium alkoxide safely and efficiently, without using combustible, and the reagent and solvent of high inflammability.

Furthermore, the lithium alkoxide which it forms by this invention, it became possible to carry out industrial production of ester of various alcohol, and the ester of tertiary alcohol in which this esterifying method, among them, has the bulky substituent made elated (sic) to an acid halide

基を持つ3級アルコールのエステル類を効果的に工業生産することが可能となった。特に本発明はレジスト工業界懸案の2-アルキル-2-アダマンチルメタアクリレート類またはアクリレート類の安全かつ効率的な大量生産の道を開いた点で、その工業的意義は非常に大きい。また本発明のリチウムアルコキシドの水和による各種アルコール類の合成法も有機合成中間体の安全な製造法としてその意義深いものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明において溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、ブチルエーテルが好ましいが、その他としてイソプロピルエーテル、ジオキサン等も使用でき、更に工業的な使用を除外し実験室スケールであれば、勿論エーテルを使用することもできる。

【0017】

カルボニル化合物(1)としては、例えば



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよ

effectively by the application of the esterifying method made to react within a reaction-of-identity container, without transferring.

Particularly this invention is the point of having paved the way for safe and efficient mass production of the 2-alkyl- 2-adamantyl methacrylates of a resist- industry pending question, or acrylates, and the industrial meaning is very large.

Moreover, the synthesis method of the various alcohol by hydration of the lithium alkoxide of this invention is also the meaningful thing as a safe production of an organic-synthesis intermediate.

【0016】

【EMBODIMENT OF THE INVENTION】

As a solvent, tetrahydrofuran (THF) and a butyl ether are in this invention desirable.

However, in addition to this, it can use an isopropyl ether, a dioxane, etc. as.

Furthermore, by excluding industrial use, if it is a laboratory scale, of course, it can also use ether.

【0017】

As a carbonyl compound (1)

For example



(In the Formula, R^1 and R^2 show hydrogen, an alkyl group, and an aryl group, respectively, or an alicyclic hydrocarbon group may be formed with a carbon atom with both.)

い。)で表される化合物を例示できる。ここでアルキル基としては、炭素数1~4のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等を例示できる。また脂環式炭化水素基としては、例えば(1)アダマンタン及びその誘導体、(2)ノルボルナン及びその誘導体、(3)パーヒドロアントラセン及びその誘導体、(4)パーヒドロナフタレン及びその誘導体、(5)トリ(1)シクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン及びその誘導体、(6)ビスシクロヘキサン及びその誘導体、(7)スピロ[4,4]ノナン及びその誘導体、(8)スピロ[4,5]デカン及びその誘導体から誘導される脂環式炭化水素基を例示できる。

【0018】

これらカルボニル化合物の代表例としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンツアルデヒド、ベンゾフェノン、2-アダマンタノン、カンファー等を例示できる。

【0019】

本発明において、ハロゲン化炭化水素(2)としては、例えば

$$R^3-X \quad (2)$$

(式中、R³はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン

The compound expressed with the above-mentioned can be illustrated.

As an alkyl group, it can show a C1-4 methyl, an ethyl, a propyl, butyl, etc. here.

As an aryl group, it can show a phenyl, a tolyl, a naphthyl, etc.

Moreover, as an alicyclic hydrocarbon group, they are (1) adamantane and its derivative, for example, (2) A norbornane and its derivative, (3) A perhydro anthracene and its derivative, (4) Perhydro naphthalene and its derivative, (5) Tri (1) cyclo [5.2.1.0^{2,5}] decane and its derivative, (6) A bicyclo hexane and its derivative, (7) Spiro [4,4] nonane and its derivative, (8) Spiro [4, 5] decane and its derivative(s)

The alicyclic hydrocarbon group derived from the above-mentioned can be illustrated.

【0018】

As a representative example of a these carbonyl compound, it can show formaldehyde, an acetaldehyde, acetone, methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, a benz aldehyde, benzophenone, 2-adamantanone, a camphor, etc., for example.

【0019】

In this invention, as a halogenated hydrocarbon (2)

For example



(In the Formula, R³ shows an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a cycloalkyl

原子を示す。)で表される化合物を例示できる。ここでアルキル基としては、炭素数1～4のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アルケニル基としては炭素数2～3のビニル、アリル、プロペニル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等を例示できる。シクロアルキル基としてはシクロヘキシル、シクロオクチル等を例示できる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等を例示できる。

group.

X shows a halogen atom.)

It can show the compound expressed with the above-mentioned.

As an alkyl group, it can show a C1-4 methyl, an ethyl, a propyl, butyl, etc. here.

As an alkenyl group, it can show a C2-3 vinyl, an allyl, a propenyl, etc.

As an aryl group, it can show a phenyl, a tolyl, a naphthyl, etc.

As a cycloalkyl group, it can show a cyclohexyl, a cyclooctyl, etc.

As a halogen atom, it can show chlorine, a bromine, an iodine, etc.

[0020]

ハロゲン化炭化水素(2)の代表例としては、例えばメチルブロマイド、エチルブロマイド、プロピルブロマイド、イソプロピルブロマイド、n-ブチルブロマイド、イソブチルブロマイド、sec-ブチルブロマイド、t-ブチルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、フェニルブロマイド、アリルブロマイド、2-プロペニルブロマイド、これらの相当するクロライド、アイオダイド等を例示できる。

[0020]

As a representative example of halogenated-hydrocarbon (2), the methyl bromide, ethyl bromide, a propylbromide, isopropyl bromide, n-butyl bromide, the isobutyl bromide, sec-butyl bromide, t-butyl bromide, cyclohexyl bromide, phenyl bromide, allyl bromide, 2-propenyl bromide, these corresponding chlorides, an iodide, etc. can be illustrated, for example.

[0021]

本発明において溶媒中に、カルボニル化合物及び金属リチウムを加えた段階では、該金属リチウムは溶媒に溶解しないが、これにハロゲン化炭化水素を、好ましくは滴下しながら加えていくと、アルキ

[0021]

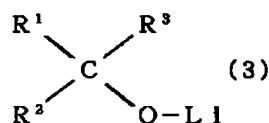
In the phase which added a carbonyl compound and metal lithium into the solvent, this metal lithium does not melt in a solvent in this invention.

However, if the halogenated hydrocarbon is added to this, being added dropwise preferably,

ルリチウムを発生させながら、カルボニル化合物との反応が進行してリチウムアルコキシドを生成させながら金属リチウムは溶解していく。そして全ての金属リチウムが溶解した時点で反応は完結し、リチウムアルコキシドが得られる。反応は約-50~20℃で、約3~8時間程度で行うのがよい。リチウムアルコキシドは下記の式で表される。

【0022】

【化8】



(式中、R¹、R²及びR³は上記に同じ。)

【0023】

得られたリチウムアルコキシドは例えば濾過後濃縮することにより単離することもできるが、通常はそのまま次の反応に供するのが好ましい。

【0024】

例えば該リチウムアルコキシドを水と反応させれば、相当するアルコール(4)が得られる。水はリチウ

reaction with a carbonyl compound advances generating an alkyl lithium, and metal lithium melts, making a lithium alkoxide form.

And when all metal lithium melts, it completes reaction, a lithium alkoxide is obtained.

Reaction is approximately -50-20(degree C) and is good to carry out in about 3 - 8 hrs.

A lithium alkoxide is expressed with a following formula.

【0022】

【FORMULA 8】

(In the Formula, R¹, R², and R³ are the same as the above)

【0023】

It can also isolate the obtained lithium alkoxide by concentrating for example, after filtration. However, it is desirable to usually provide the following reaction as it is.

【0024】

For example, if it lets this lithium alkoxide react with water, the amounting alcohol (4) will be obtained.

ムアルコキシドに対して、1当量以上使用するのがよい。反応は約0～25℃で、約30分～3時間程度で行うのがよい。アルコールの単離は水処理後適当な有機溶媒で抽出、乾燥後溶媒を濃縮除去することにより行うことができる。

Water is good for more than a 1 equivalent to use it to a lithium alkoxide.

Reaction is about 0 - 25 degrees C, and is good to carry out by about 30minutes - 3hours degree.

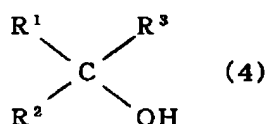
It can perform an isolation of alcohol extraction and by carrying out concentration elimination of the solvent after drying by a suitable organic solvent after a water treatment.

【0025】

[0025]

【化9】

[FORMULA 9]



(式中、R¹、R²及びR³は上記に同じ。)

(In the Formula, R¹, R², and R³ are the same as the above)

【0026】

また該リチウムアルコキシドを酸ハロゲン化物(5)と反応させれば、エステル(6)が得られる。



(式中、R⁴は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、Yはハロゲン原子を示す。)

[0026]

Moreover, ester (6) will be obtained if it lets this lithium alkoxide react with an acid halide (5).



(R⁴, showing hydrogen, an alkyl group, an alkenyl group, and an aryl group in the Formula.)

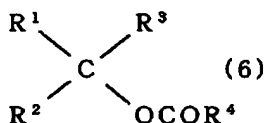
Y shows a halogen atom.

【0027】

[0027]

【化10】

[FORMULA 10]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上記に同じ。)

(In the Formula, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are the same as the above)

【0028】

ここで R^4 のアルキル基としては、炭素数1～4のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アルケニル基としては炭素数2～3のビニル、アリル、プロペニル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等を例示できる。Yのハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等を例示できる。

【0028】

As an alkyl group of R^4 , it can show a C1-4 methyl, an ethyl, a propyl, butyl, etc. here.

As an alkenyl group, it can show a C2-3 vinyl, an allyl, a propenyl, etc.

As an aryl group, it can show a phenyl, a tolyl, a naphthyl, etc.

As a halogen atom of Y, it can show chlorine, a bromine, an iodine, etc.

【0029】

酸ハロゲン化物(5)の代表例としては、例えばアセチルクロライド、プロピオニルクロライド、アクリロイルクロライド、メタアクリロイルクロライド、ベンゾイルクロライド、これらの相当するブロマイド、アイオダイド等を例示できる。酸ハロゲン化物として(メタ)アクリル酸クロライドを用いた場合は、下記エステル(7)が得られる。

【0029】

As a representative example of an acid halide (5), it can show the acetyl chloride, a propionyl chloride, an acryloyl chloride, a meta-acryloyl chloride, benzoyl chlorides, these amounting bromides, an iodide, etc., for example.

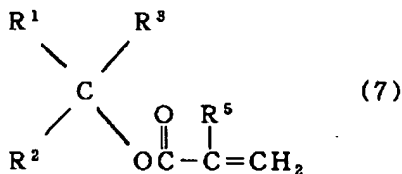
When the (meth)acrylic acid chloride is used as an acid halide, the following ester (7) is obtained.

【0030】

【0030】

【化11】

【FORMULA 11】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記に同じ。 R^5 は水素又はメチル基を示す。)

(In the Formula, R^1 , R^2 , and R^3 are the same as the above.

R^5 shows hydrogen or a methyl group.

【0031】

酸ハロゲン化物はリチウムアルコキシドに対して、1～1.5当量程度使用するのがよい。反応は約－50～25℃で、約1～8時間程度で行うのがよい。本発明の好ましい態様においては、溶媒中に、カルボニル化合物(1)及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素(2)を好ましくは滴下しながら加えていくと、アルキルリチウムを発生させながら、カルボニル化合物との反応が進行してリチウムアルコキシドを生成させながら金属リチウムは溶解していく。金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物(5)を加えて反応させるとエステル(6)が容易に得られる。反応は約－20～15℃で、約1～12時間程度で行うのがよい。エステルの単離は反応混合物中に水を加え続いて NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 等の水溶液を加えた後、適当な有機溶媒抽出、乾燥

【0031】

An acid halide is good to use about 1 - 1.5Eq to a lithium alkoxide.

Reaction is approximately -50-25(degree C) and is good to carry out in about 1 - 8 hrs.

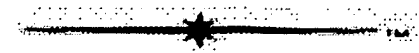
In the desirable aspect of this invention, into the solvent, it adds a carbonyl compound (1) and metal lithium, if it adds while a halogenated hydrocarbon (2) is preferably added dropwise at this, while generating an alkyl lithium, while reaction with a carbonyl compound advances and a lithium alkoxide is formed

Metal lithium dissolves.

If an acid halide (5) is added and it lets it react when metal lithium dissolves, ester (6) will be obtained easily.

Reaction is approximately -20-15(degree C) and is good to carry out in about 1 - 12 hrs.

After the isolation of ester having added water, having continued into the reaction mixture and adding the aqueous solution of NaHCO_3 , Na_2CO_3 , and NaOH etc., it can carry out by suitable organic-solvent-extracting, and drying, then concentrating.



続いて濃縮することにより行うことができる。

[0032]

得られたエステル(6)としては、例えばエチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、*t*-ブチルアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、イソプロピルプロピオネート、*t*-ブチルプロピオネート、2-メチル-2-アダマンチルメタアクリレート、2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレート、ブチルベンゾエート等を例示できる。

[0032]

As obtained ester (6), it can show an ethyl acetate, a propyl acetate, an isopropyl acetate, *t*-butyl acetate, an ethyl propionate, a propyl propionate, an isopropyl propionate, *t*-butyl propionate, a 2-methyl-2-adamantyl methacrylate, the diethyl -2- adamantyl methacrylate, a butyl benzoate, etc., for example.

[0033]**【実施例】**

以下に実施例を挙げて本発明について説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

[0033]**[EXAMPLES]**

It gives an Example to below and demonstrates this invention to it.

It is not limited to these at all.

[0034]**実施例1**

4つ口フラスコに、40mlのTHFを入れ、これに3g(0.02mole)の2-アダマンタノン及び0.313g(0.045mole)の金属リチウムを加える。アルゴン雰囲気下、攪拌しながらエチルブロマイドを滴下していくと、リチウムが溶解しはじめる。2.1ml(0.028mole)の金属リチウムを加えた時点でリチウムが完全に溶解した。この間反応温度は-25℃に保った。反応時間は

[0034]**Example 1**

It puts 40 ml THF into a four neck flask, it adds 3g (0.02mole) 2-adamantanone and 0.313g (0.045mole) metal lithium to this.

If the ethyl bromide is added dropwise agitating in argon atmosphere, lithium will begin to dissolve.

When 2.1 ml (0.028mole) metal lithium was added, lithium dissolved completely.

It kept reaction temperature at -25 degrees C in the meantime.

Reaction time was 2 hours and 15 minutes.

2時間15分であった。得られた2-エチル-2-アダマンタノンのリチウムアルコキシドを水と反応させたところ、2-エチル-2-アダマンタノールが得られ、これにより化合物の同定を行った。収率は58%であった。得られた2-エチル-2-アダマンタノールのマスペクトルデータを図1に示す。

When it lets the lithium alkoxide of the obtained diethyl -2- adamantanone react with water, the diethyl -2- adamantanol is obtained, this performed identification of a compound.

The yield was 58%.

The mass-spectrum data of the obtained diethyl -2- adamantanol are shown in FIG. 1.

【0035】

実施例2～5

反応温度は-20℃、-15℃、-10℃、-5℃に変えた以外は実施例1と同様にして、2-エチル-2-アダマンタノンのリチウムアルコキシド及び2-エチル-2-アダマンタノールを得た。結果を表1に示す。

【0035】

Example 2-5

Reaction temperature is -20 degrees C, - 15 degree C, - 10 degree C, it makes it be the same as that of Example 1 except having changed into - 5 degree C, it obtained the lithium alkoxide and the diethyl -2- adamantanol of the diethyl -2- adamantanone.

A result is shown in Table 1.

【0036】

【0036】

【表1】

【TABLE 1】

実施例	反応温度 (℃)	反応時間	収率 (%)
1	- 2 5	2 時間 1 5 分	5 8
2	- 2 0	1 時間 5 8 分	6 5
3	- 1 5	1 時間 4 5 分	4 8
4	- 1 0	1 時間 4 0 分	4 5
5	- 5	1 時間 3 8 分	3 9

Top row = Example, Reaction temperature (deg. C), reaction time (units are hours, minutes), Yield

【0037】

実施例6

【0037】

Example 6

THFの代わりに、ジブチルエーテルを用いて、反応温度を25℃に維持した以外は実施例1と同様にして2-エチル-2-アダマンタノンのリチウムアルコキシド及び相当するアルコールを得た。収率は41%であった。

Instead of THF, dibutyl ether is used, except for having maintained reaction temperature at 25 degrees C

The lithium alkoxide and the corresponding alcohol of the diethyl -2- adamantanone were obtained like Example 1.

The yield was 41%.

【0038】

実施例7～16

エチルブロマイドの代わりに、表2に示すハロゲン化炭化水素を用いて、反応温度を-15℃に維持した以外は実施例1と同様にして2-置換-2-アダマンタノンのリチウムアルコキシド及び相当するアルコールを得た。結果を表2に示す。

[0038]

Example 7-16

Instead of the ethyl bromide, it obtained the lithium alkoxide and the corresponding alcohol of a 2 -sub.- 2-adamantanone like Example 1 using the halogenated hydrocarbon shown in Table 2 except having maintained reaction temperature at -15 degrees C.

A result is shown in Table 2.

【0039】

[0039]

【表2】

[TABLE 2]

実施例	ハロゲン化炭化水素化合物	反応時間	収率 (%)
7	n-プロピルブロマイド	4時間4分	60.0
8	イソプロピルブロマイド	4時間37分	66.7
9	n-ブチルブロマイド	3時間11分	54.5
10	s-ブチルブロマイド	3時間41分	47.4
11	t-ブチルブロマイド	2時間52分	16.7
12	イソブチルブロマイド	2時間57分	79.6
13	シクロヘキシルブロマイド	2時間58分	52.4
14	フェニルブロマイド	2時間51分	16.7
15	アリルブロマイド	2時間39分	47.4
16	1-プロペニルブロマイド	4時間4分	76.2

Top row = Example, Halogenated hydrocarbon compound, Reaction time (units are hours, minutes), Yield

2nd Column entries =

n-propyl bromide

isopropyl bromide

n-butyl bromide
 s-butyl bromide
 t-butyl bromide
 isobutyl bromide
 cyclohexyl bromide
 phenyl bromide
 allyl bromide
 1-propenyl bromide

【0040】

実施例17

4つ口フラスコに、40mlのTHFを入れ、これに3g(0.02mole)の2-アダマンタノン及び0.313g(0.045mole)の金属リチウムを加える。アルゴン雰囲気下、攪拌しながらエチルブロマイドを滴下していくと、リチウムが溶解しはじめる。2.1ml(0.028mole)の金属リチウムを加えた時点でリチウムが完全に溶解した。この間反応温度は-25℃に保った。次いで、この系にメタアクリロイルクロライド2.3g(0.022mole)を徐々に加え12時間反応させた。この間反応温度は-20℃に保った。反応混合物にメタノール1mlを加え1時間攪拌後食塩水を加え続いて重曹水を加え6時間攪拌する。THF層を乾燥、濃縮後得られた結晶をヘキサンにて加温下溶解し再結を行うと純粋な2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートが収率

[0040]

Example 17

It puts 40 ml THF into a four neck flask, it adds 3g (0.02mole) 2-adamantanone and 0.313g (0.045mole) metal lithium to this.

If the ethyl bromide is added dropwise agitating in argon atmosphere, lithium will begin to melt.

When 2.1 ml (0.028mole) metal lithium was added, lithium melted completely.

It kept reaction temperature at -25 degrees C in the meantime.

Subsequently, it added gradually meta-acryloyl chloride 2.3g (0.022mole) to this type, and made it react to it for 12 hours.

It kept reaction temperature at -20 degrees C in the meantime.

It adds methanol 1 ml to a reaction mixture, adds the salt solution after 1-hour churning, it continues, adds a sodium hydrogen carbonate solution, and stirs for 6 hours.

When the crystal which was able to obtain the THF layer after drying and concentration was dissolved under the heating in hexane and re-combination was performed, the pure diethyl

38%で得られた。得られた2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレート
のマススペクトルデータを図2に示す。

【0041】**実施例18~20**

反応温度を-10℃、0℃及び20℃に維持した以外は実施例17と同様にして2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートを得た。それぞれの収率は42%、35%、28%であった。

【0042】**実施例21**

THFの代わりに、ジブチルエーテルを用いて、反応温度を15℃に維持した以外は実施例17と同様にして2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートを得た。収率は38%であった。

【0043】**【発明の効果】**

本発明はリチウムアルコキシド類の簡易な製造法並びにこれを用いたアルコール類及びエステル類の簡易な製造方法を提供する。すなわち本発明の方法によれば、危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加

-2- adamantyl methacrylate was obtained at 38 % of yields.

The mass-spectrum data of the obtained diethyl -2- adamantyl methacrylate are shown in FIG. 2.

【0041】**Example 18-20**

It obtained the diethyl -2- adamantyl methacrylate like Example 17 except having maintained reaction temperature at -10 degrees C, 0 degree C, and 20 degrees C. Each yield was 42%, 35%, and 28%.

【0042】**Example 21**

Instead of THF, it used dibutyl ether and obtained the diethyl -2- adamantyl methacrylate like Example 17 except having maintained reaction temperature at 15 degrees C. The yield was 38%.

【0043】**【ADVANTAGE OF THE INVENTION】**

This invention provides the simple manufacturing method of the alcohol using the simple production and this simple of lithium alkoxides, and ester.

That is, according to the method of this invention, without using a high-risk alkyl lithium and a low boiling organic solvent, reaction with a carbonyl compound is generated adding metal lithium for a carbonyl compound and the mixture of a halogenated hydrocarbon in a low

えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成することができる。また本発明によれば、工業的に使用可能な高沸点溶媒を用いて、高収率で2-エチル-2-アダマンチルメタクリレートのようなレジスト材料として極めて有用なエステル化合物を得ることができる。

flash point solvent, and generating an alkyl lithium, and it is a lithium alkoxide possible to synthesize safely and efficiently.

Moreover, according to this invention, it can obtain an ester compound very useful as a resist material like the diethyl -2- adamantyl methacrylate by a high-yield rate using the high-boiling-point solvent which can be used industrially.

【図面の簡単な説明】

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

【図1】

2-エチル-2-アダマンタノールのマススペクトルデータである。

[FIG. 1]

It is mass-spectrum data of the diethyl -2- adamantanol.

【図2】

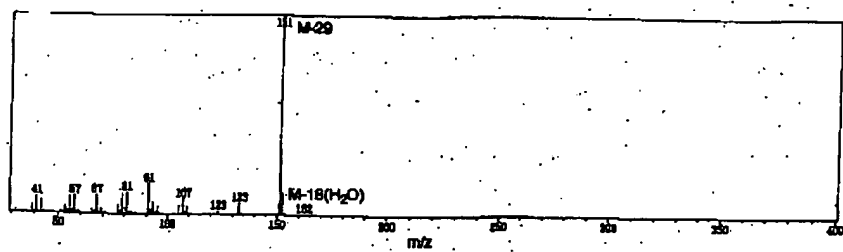
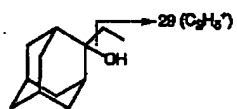
2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートのマススペクトルデータである。

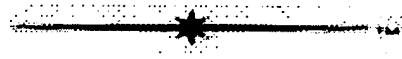
[FIG. 2]

It is mass-spectrum data of the diethyl -2- adamantyl methacrylate.

【図1】

[FIG. 1]





THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)